

PCT
 WELTOORGANISATION FÜR
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFEN
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF



WO 9607617A1

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C02F 1/70		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/07617 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. März 1996 (14.03.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03481 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. September 1995 (05.09.95)		(81) Bestimmungstaaten: FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 44 31 790.5 8. September 1994 (08.09.94) DE P 44 31 975.4 8. September 1994 (08.09.94) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungstaaten außer US): SOLVAY UMWELTCHEMIE GMBH (DE/DE); Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			
(72) Erfinder; und (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKER, Arne [DE/DE]; Am Schaftrinde 58, D-30519 Hannover (DE); KOCH, Veronika [DE/DE]; Burgfeld 3, D-30989 Gehrdens (DE); SELL, Michael [DE/DE]; Weißdornstrasse 46, D-31228 Peine (DE); SCHINDLER, Hubert [DE/DE]; Wilhelm-Busch-Strasse 16a, D-31311 Uetze (DE); NEURENPFELDT, Gerhard [DE/DE]; Zum Finkenberg 11, D-31629 Estorf (DE).			
(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharma Deutschland GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).			
(54) Titel: METHOD OF REMOVING CHLORINE AND HALOGEN-OXYGEN COMPOUNDS FROM WATER BY CATALYTIC REDUCTION			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON CHLOR UND HALOGEN-SAUERSTOFF-VERBINDUNGEN AUS WASSER DURCH KATALYTISCHE REDUKTION			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a method of removing substances present in water, in particular halogen-oxygen compounds which remain in the water as residues of disinfecting or are formed as by-products of oxidative water treatment. According to the invention, the substances present in water are removed by catalytic reduction in the presence of hydrogen on a supported precious metal catalyst.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasserinhaltsstoffen, insbesondere Halogen-Sauerstoff-Verbindungen, die als Reststoffe der Desinfektion noch im Wasser vorhanden sind oder als Nebenprodukte der oxidativen Wasseraufbereitung gebildet werden. Erfindungsgemäß werden die Wasserinhaltsstoffe durch katalytische Reduktion in Gegenwart von Wasserstoff an einem getriggerten Edelmetalkatalysator entfernt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Geben	MR	Marokko
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Burkina Faso	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Österreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Canada	KR	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentralafrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mal	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Entfernung von Chlor und Halogen-Sauerstoff-Verbindungen aus Wasser durch katalytische Reduktion

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Wasserinhaltsstoffen, insbesondere von Verbindungen und Nebenprodukten der oxidativen Wasseraufbereitung.

Die bekannten Verfahren zur Wasseraufbereitung sind häufig mehrstufige Verfahren, wobei z. B. eine thermisch-alkalische, eine oxidative, eine biologische, oder eine adsorptive Behandlung in unterschiedlicher Weise miteinander verknüpft werden können.

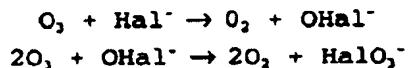
Es ist bekannt, daß zur Trinkwassergewinnung Oberflächenwasser z. B. durch Uferfiltration genutzt werden. Aus hygienischen Gründen und zur Einhaltung der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung müssen insbesondere die Keime und die organischen Substanzen entfernt werden.

Ebenso sind physikalische Prozesse wie z. B. Membran-trennverfahren oder Filtrationsverfahren bekannt und werden auch eingesetzt.

Bei der oxidativen Wasseraufbereitung, z. B. durch Desinfektion mit Chlor, Hypochlorit, Chlordioxid und Ozon, in Gegenwart von oxidierbaren Substanzen entstehen auch Nebenprodukte, z. B. Halogen-Sauerstoffverbindungen wie Chlorsauerstoffverbindungen oder Bromate, halogenierte Kohlenwasserstoffe z.B. Trihalogenmethane, die entfernt werden müssen,

damit das Wasser zur Trinkwasserversorgung verwendet werden kann, oder als gereinigtes Abwasser z. B. in einen Vorfluter abgelassen werden kann oder als Brauchwasser in den Produktionsprozeß eingespeist werden kann.

Durch die oxidative Behandlung z. B. mit Ozon wird Halogenid z.B. das Chlorid oder Bromid nach folgendem Reaktionsmechanismus oxidiert.



Diese Reaktion ist sowohl pH-abhängig, oxidationsmittel-mengenabhängig, als auch zeitabhängig.

Da Bromationen nachweisbar kanzerogene Wirkung haben, müssen sie aus dem Wasser entfernt werden. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) fordert, daß der Bromatgehalt im Trinkwasser 25 µg/l nicht überschritten werden darf, wobei zukünftig ein Grenzwert von 3 µg/l anvisiert wird.

Da Chlorationen im Trinkwasser unerwünscht sind, müssen sie aus dem Wasser entfernt werden. Auch bei der Desinfektion mit Chlordioxid entstehen unerwünschte Nebenprodukte, wie z.B. Chlorite und Chlorate, die nachweislich hämolytische Anämien hervorrufen und somit im Trinkwasser nicht enthalten sein sollten.

Aber auch aus Wässern, die nicht als Trinkwasser genutzt werden sollen, müssen die genannten Inhaltsstoffe entfernt werden, da deren Oxidationspotential in vielen Fällen störend wirken kann.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Wasserbehandlung zur Verfügung zu stellen, mit dem Chlor

und Halogen-Sauerstoffverbindungen in wirtschaftlicher Weise entfernt werden bzw. deren Reststoffkonzentrationen minimiert werden können.

Erfindungsgemäß werden diese Verbindungen an einem geträgerten Edelmetallkatalysator mit Wasserstoff reduziert.

Der reduktive Abbau von Bromat erfolgt nach folgender Gleichung:



Der reduktive Abbau von Chlorat erfolgt nach folgender Gleichung:



Als Katalysatoren werden Edelmetallkatalysatoren, die Metalle der achten Nebengruppe des PSE als aktive Substanz enthalten z. B. Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, vorzugsweise Palladium oder deren Kombination mit einem Metall der Kupfergruppe, vorzugsweise Kupfer oder Silber, insbesondere Kupfer, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Palladium/Kupfer- bzw. Palladium-Trägerkatalysatoren eingesetzt.

Als Trägermaterial werden anorganische Oxide, z.B. Al_2O_3 , vorzugsweise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , MgO oder TiO_2 , verwendet. Kombinationen dieser Materialien oder andere Trägermaterialien wie z.B. Alumosilikate, Magnesiumalumosilikate oder Aktivkohle sind ebenfalls geeignet. Vorzugsweise werden solche anorganische Materialien verwendet, die wasser- und abriebfest sind.

Erfnungsgemäß wird in das zu behandelnde Wasser Wasserstoffgas eingetragen und das mit Wasserstoff beladene Wasser mit dem Katalysator kontaktiert.

In einer bevorzugten Variante wird ein Katalysator verwendet, der als Metallkomponente vorzugsweise Palladium und/-oder Rhodium oder Palladium und ein Metall der Kupfergruppe, insbesondere Kupfer, enthält. Das Katalysatorträgermaterial wird in bekannter Weise mit der Metallkomponente imprägniert.

Verwendbar ist z.B. ein imprägnierter Träger, der eine inhomogene Verteilung des Metalls bzw. der Metalle mit einer Konzentrierung im Oberflächenbereich aufweist.

Geeignet sind ebenfalls Materialien, die einen Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 5.000 µm, vorzugsweise 50 bis 600 µm haben.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Wässer und wässrige Lösungen beliebiger Herkunft behandelt werden, sofern sie frei von Stoffen sind, die bekanntermaßen als Gifte für palladium-, rhodium- oder kupferhaltige Katalysatoren wirken oder das Trägermaterial angreifen. In der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Ausdruck "Wasser" derartige Wässer und wässrige Lösungen.

Einerseits kann das Verfahren zur Behandlung von Wasser eingesetzt werden, das in seinem Reinheitsgrad einem Wasser entspricht, das eine natürliche Filtration durchlaufen hat. Derartiges Wasser kann wasserlösliche Substanzen, z. B. anorganische Salze, in Größenordnungen, wie sie im Grundwasser anzutreffen sind, also z. B. bis zu einigen Gramm pro Liter, enthalten.

Derartige Wässer sind z. B. Grundwasser, Brunnenwasser, Quellenwasser, Oberflächenwässer oder Uferfiltrate oder bereits entsprechend vorgereinigte Abwässer, z. B. industrielle Abwässer, beispielsweise aus Rauchgaswäschen, aber auch Getränke wie Mineralwasser, Limonaden und Fruchtsäfte.

Das Verfahren eignet sich somit zur Anwendung im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung sowie der Aufbereitung von Brauchwasser z.B. für die Lebensmittel- oder Getränkeindustrie.

Andererseits ist dieses Verfahren ebenfalls geeignet Halogensauerstoffverbindungen in hochbelasteten Abwässern (z.B. Chlorat-, Bromat-Konzentrationen > 3g/l) zu reduzieren.

Gemäß der Erfindung kann der Wasserstoffeintrag in das Wasser entweder durch direktes Einleiten von Wasserstoffgas oder mittels geeigneten Sättigungssystemen, wie statische Mischer, Blasensäulenreaktoren oder über Membranen erfolgen. Andere bekannte Methoden sind ebenfalls zum Wasserstoffeintrag geeignet.

In einer bevorzugten Variante des Verfahrens erfolgt die Begasung des Wassers mit Wasserstoff in an sich bekannter Weise, z. B. über Gassättiger, wobei es jedoch wesentlich ist, daß der Wasserstoff möglichst feinperlig und ohne Gasblasenbildung eingeführt und gleichmäßig in dem Wasser verteilt wird. Als besonders geeignet erweist sich dabei die an sich bekannte Permeationsbegasung. Hierbei wird der Gaseintrag in das Wasser über eine feste Membran, beispielsweise eine unverstärkte oder gewebeverstärkte Silikonkautschukmembran oder eine feste Stützmembran mit einer 5 bis 20 µm dicken Silikonschicht, als Kompositmembran, durchgeführt. Ein wesentliches Merkmal der Permeationsbegasung ist der blasenfreie Gaseintrag aufgrund des ausschließlich auf Diffusions-

und Löslichkeitsvorgängen beruhenden Stofftransportes in dem porenfreien Membranmaterial. Ein weiterer Vorzug der Permeationsbegasung liegt darin, daß der Gaseintrag durch einfache Vergrößerung des Gaspartialdruckes im Membransystem bis zur druckabhängigen Sättigungsgrenze des Wasserstoffs im Wasser, oder durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers, wodurch eine Verkleinerung der Grenzschicht an der Phasengrenze Membran-Wasser erfolgt, gesteigert werden kann. Dies erweist sich als vorteilhaft, wenn größere Mengen Wasserstoff benötigt werden.

Der Wasserstoffeintrag kann entweder gleichzeitig mit dem Kontaktieren des Wassers mit dem Katalysator erfolgen oder getrennt. In einer bevorzugten Variante erfolgt der Wasserstoffeintrag vor der eigentlichen katalytischen Umsetzung.

Zum katalytischen Abbau von hohen Halogensauerstoffionenkonzentrationen wird vorteilhafterweise der Wasserstoff gleichzeitig mit dem Wasser in einen Dreiphasenreaktor (z.B. Rieselbettreaktor) mit dem Katalysator in Kontakt gebracht.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Behandlung des Wassers in Gegenwart einer solchen Menge Wasserstoff durchzuführen, die mindestens den äquivalenten Mengen der zu entfernenden Stoffe entspricht, wobei beim Vorhandensein von weiteren reduzierbaren Stoffen diese ebenfalls reduziert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck oder geringem Überdruck, z. B. bis zu 10 Atmosphären, arbeiten. Die Löslichkeit des Wasserstoffgases in dem Wasser liegt bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 10 und 25 °C unter 2 mg/l und wird bei Verdoppelung des Druckes auch jeweils verdoppelt. Wo zur Reduktion größerer Mengen an Sauerstoffverbindungen entsprechend größere Mengen Wasserstoff benötigt werden, hat sich die Verwendung von Dreiphasenreaktoren bewährt.

Sofern die Begasung des Wassers mit Wasserstoff und der Kontakt mit dem Katalysator gleichzeitig erfolgen, wird das Wasser mit dem Katalysator während einer solchen Zeitspanne in Kontakt gebracht, welche nötig ist, um die erfundungsgemäß zu entfernenden Stoffe zu reduzieren. Die katalytische Behandlung kann sowohl im Festbett- als auch im Wirbelbett- oder Fließbettreaktor durchgeführt werden.

Die Behandlung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.

In einer Ausführungsform wird Wasser, das z. B. eine oxidative Behandlungsstufe bereits durchlaufen hat, in dem sich jedoch noch Halogen-Sauerstoffverbindungen sowie z. B. Restspuren von Ozon befinden, mit einem pH-Wert von 4 bis 12, vorzugsweise 5 bis 11 insbesondere 6,5 bis 9,0 in mindestens einem Reaktor, in dem sich der geträgerete Edelmetallkatalysator befindet, eingeleitet und bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise 5 bis 40 °C, insbesondere 10 bis 25 °C und 1 bis 10 bar mit Wasserstoff behandelt.

Es ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung, Wasser, das Chlorit-, Chlorat- bzw. Bromationen enthält, ohne daß es oxidativ vorbehandelt wurde, direkt der katalytischen Reduktion zuzuführen.

So ist es beispielsweise möglich, Abwasser mit einem pH-Wert von 3 bis 14 und einer Bromatkonzentration von z.B. 4 g/l bei Temperaturen von 5 bis 90°C und einem Wasserstoffdruck von 1 bis 10 bar nach diesem Verfahren zu behandeln. Hierbei können Bromatumsätze von über 90% erzielt werden.

Gewünschtenfalls kann das Wasser mehrere kaskadenartig hintereinandergeschaltete, jeweils eine Begasungseinrichtung und einen Reaktor enthaltende Reaktionseinheiten nacheinander

durchlaufen. Hierbei kann der pH-Wert des Wassers beim Weiterleiten von einer Reaktionseinheit in die nachfolgende Reaktionseinheit gegebenenfalls neu einreguliert werden. In einer anderen Verfahrensausführung kann auch ein Wasser, dessen Gehalt an erfindungsgemäß zu entfernenden Stoffen bei einem ersten Durchlaufen der Begasungseinrichtung und des Reaktors nicht vollständig entfernt wurde, nochmals in den Reaktionskreislauf zurückgeführt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden Metallkatalysatoren eingesetzt, welche aus einem mit der Metallkomponente imprägnierten porösen Trägermaterial gebildet werden. Als Metallkomponente werden Palladium und/oder Rhodium verwendet. Es ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung, Palladium in Kombination mit einem Metall der Kupfergruppe zu verwenden oder auch Rhodium zu verwenden. Als Metalle der Kupfergruppe eignen sich insbesondere Kupfer und Silber. Vorzugsweise wird Kupfer eingesetzt.

Der Anteil der Metallkomponenten, am Gesamtkatalysator kann zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5, insbesondere zwischen 0,2 und 2,0 Gew.-% betragen.

Als günstig erweist sich ein Palladiumgehalt von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

In einer bevorzugten Variante wird als Metallkomponente des Katalysators eine Kombination von Palladium mit Kupfer eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Palladium zu Kupfer kann zwischen 1:1 und 8:1, insbesondere 1:1 und 4:1 liegen.

In einer Ausführungsform der Erfindung können Katalysatoren eingesetzt werden, deren Träger entweder aus porösem Material, welches eine bimodale Porenradienverteilung mit einem

mindestens 20 %-igen Anteil bezogen auf das Gesamtporenvolumen an Makroporen mit einem Mindestradius von 2.000 Å besitzt, bestehen oder welche eine inhomogene Verteilung des Metalls mit einer Konzentrierung im Oberflächenbereich bei einer Schichtdicke von 20 bis 100 µm je nach Teilchendurchmesser, insbesondere bei einem Teilchendurchmesser von 50 bis 1.000 µm aufweisen oder solche, die als Pulver mit einem Teilchendurchmesser kleiner als 50 µm vorliegen.

Als poröse Trägermaterialien mit einer bimodalen Porenradienverteilung eignen sich Materialien mit einem Maximum der Porenradienverteilung im Bereich von kleinen Poren mit einem Radius bis zu etwa 400 Å, beispielsweise zwischen etwa 50 und 350 Å, und einem zweiten Maximum der Porenradienverteilung im Bereich von Makroporen mit einem Radius von mindestens etwa 2.000 Å. Als günstig erweist sich ein Trägermaterial mit einem Maximum der Porenradienverteilung im Bereich von kleinen Poren mit einem Radius von 50 bis 300 Å, insbesondere 50 bis 200 Å. Für den Makroporenbereich sind Porenradien im Bereich von etwa 5.000 bis etwa 20.000 Å günstig. Der Makroporenanteil der bimodalen Trägermaterialien soll ausreichend hoch sein, um eine schnelle Diffusion zu gewährleisten und kann je nach Art und Größe der Trägerteilchen variieren. Als zweckmäßig erweisen sich z. B. bimodale Trägermaterialien mit einem Makroporenanteil zwischen 20 und 80 %, beispielsweise 20 und 60 %, vorzugsweise 40 und 60 %, insbesondere 40 und 50 %, bezogen auf das Gesamtporenvolumen. Bei Teilchen mit einem homogenen Porenverteilung sollten die meisten Poren einen Radius von 30 bis 100 Å aufweisen. Für pulvelförmige Teilchen gilt prinzipiell das Gleiche.

Bei der Durchführung des Verfahrens sollten die reagierenden Agenzien schnell aus dem aktiven Bereich entfernt werden.

Eine schnelle Abdiffusion der reagierenden Agenzien aus dem katalytisch aktiven Bereich des Katalysators kann auch dadurch gefördert werden, daß Katalysatoren eingesetzt werden, bei denen eine inhomogene Verteilung des Metalls auf dem Träger mit einer Konzentrierung im Oberflächenbereich vorliegt. Als zweckmäßig erweist sich z. B. eine inhomogene Metallverteilung, bei welcher das Metall an der Oberfläche mit einer Eindringtiefe zwischen 20 und 100 μm konzentriert ist.

Eine schnelle Abdiffusion der reagierenden Agenzien von dem Katalysator kann auch durch die Verwendung von pulverförmigen Katalysatoren, beispielsweise Katalysatorpulvern, deren Teilchen Teilchendurchmesser von unter 50 μm , insbesondere von unter 20 μm besitzen, erzielt werden.

Die BET-Oberflächen von Trägermaterialien, bzw. der Katalysatoren mit den vorstehend beschriebenen Strukturen können im Bereich von etwa 20 bis 360, insbesondere 60 bis 300 m^2/g variieren. Für Trägermaterialien mit bimodaler Porenverteilung liegen die BET-Oberflächen typischerweise im Bereich von 20 - 30 bis zu 200 m^2/g , bei pulverförmigen Katalysatoren bzw. Katalysatoren mit homogener Metallverteilung im Bereich von 50 bis 200 m^2/g .

Es können auch Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Porositäten sich von den vorher beschriebenen deutlich unterscheiden. So wurde gefunden, daß z.B. die Aufbringung einer porösen oxidischen Schicht auf einen praktisch nicht porösen Kern, wie z.B. aus Magnesiumalumosilikat, zu einem geeigneten Trägermaterial führt. Es wurde ebenfalls gefunden, daß Magnesiumalumosilikat ohne diese poröse Schicht ebenfalls geeignet ist.

Diese Trägermaterialien haben naturgemäß eine BET-Oberfläche im Bereich von < 1 bis 30 m^2/g .

Es können Trägerteilchen unterschiedlichster Form verwendet werden. So können die Träger z. B. in Form von Pulvern, Granulaten, Kugeln, Perlen, Zylindern, Hohlzylindern oder Hohlkugeln eingesetzt werden.

Für Anwendungen im Wirbelbett eignen sich auch kleinere Teilchengrößen, z. B. pulverförmige Katalysatoren.

Trägermaterialien mit bimodaler Porenradienverteilung können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden. Beispielsweise können zur Herstellung von porösen keramischen Materialien mit bimodaler Porenradienverteilung den Trägermassen während der Herstellung Stoffe zugesetzt werden, die sich im Laufe des Herstellungsverfahrens wieder auswaschen oder ausbrennen lassen und dabei zur Bildung von Makroporen führen. Als sogenannte Ausbrennstoffe können verbrennbare organische Stoffe wie beispielsweise Holzmehl, Stärke, Saccharose oder ein Ammoniumsalz einer organischen Säure wie Ammoniumacetat, oder auch Ruß, zugegeben werden, welche bei dem anschließenden Brennen der Trägerteilchen aus dem Material ausbrennen und Makroporen hinterlassen. Dieses Verfahren ist insbesondere geeignet zur Herstellung von bimodalen Aluminiumoxidträgern. Beispielsweise können kugelförmige Aluminiumoxidträger nach dem in den DE-OS 25 04 463 und 25 46 318 beschriebenen Verfahren erhalten werden, indem man ein Aluminiumoxidhydrosol mit einer in der Wärme hydrolysierbaren Base, z.B. Hexamethylentetramin, vermischt und der Mischung in Wasser unlösliche verbrennbare organische Stoffe oder Ruß und gegebenenfalls noch Tonerde und/oder Tonerdehydrat zumischt, die Mischung dann in eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur, beispielsweise Temperaturen zwischen 60 und 100 °C eintropft oder einsprüht, die gebildeten Gelteilchen in der mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit bei der Fälltemperatur altern lässt, sodann wäscht und trocknet und anschließend kalziniert.

Eine bimodale Porenradienverteilung kann auch in an sich bekannter Weise erhalten werden durch eine nachgeschaltete gezielte Temperung der Trägermaterialien bei Temperaturen im Bereich von ca. 600 bis ca. 1.000 °C. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere zur Porenaufweitung in SiO₂-Trägern. So lassen sich z. B. SiO₂-Trägermaterialien mit Porenradien zwischen 50 und 350 Å durch nachträgliches Tempern in bimodale Träger überführen. Beispielsweise kann in SiO₂-Perlen mit Porenradien um 215 Å durch eine 5-stündige Temperaturbehandlung bei 700 °C und anschließendes einstündiges Tempern bei 800 °C ein 20 %-iger Anteil an Makroporen im Bereich von 5.000 bis 50.000 Å erzeugt werden.

Die Imprägnierung der Trägerteilchen mit der Metallkomponente kann nach an sich zur Katalysatorherstellung üblichen Methoden erfolgen. Beispielsweise können Metallsalze oder komplexe Metallverbindungen im Tränkverfahren, Sprühverfahren oder Fällungsverfahren auf das Trägermaterial aufgebracht werden und nach Trocknung und anschließender Kalzinierung in an sich bekannter Weise reduziert werden. So können beispielsweise die Trägerteilchen mit einer Lösung oder Suspensionen von Metallsalzen oder komplexen Metallverbindungen in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem niederen Alkohol wie Ethanol, oder Keton, oder deren Gemischen getränkt oder besprührt werden, nach dem Trocknen gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 600 °C, beispielsweise zwischen 500 und 600 °C, kalziniert werden und dann mit einem metallfreien Reduktionsmittel, vorzugsweise Wasserstoff oder gegebenenfalls unter thermischer Behandlung bei Temperaturen im Bereich bis zu 550 °C, beispielsweise zwischen ca. 200 und 550 °C, oder in wässriger Phase mit Natriumborhydrid oder Natriumformiat bei Temperaturen zwischen 10 und 50 °C reduziert werden.

Die Metallverteilung auf dem Trägermaterial kann in an sich bekannter Weise durch die Art der Imprägnierung variiert werden. So kann z. B. beim Tränken des Trägermaterials mit einer Lösung einer löslichen Metallverbindung die Eindringtiefe des Metalls in das Trägermaterial gesteuert werden durch Variation der Tränkzeit, z. B. zwischen 1 und 30 min und des Lösungsmittels, beispielsweise Wasser oder ein schneller verdampfendes organisches Lösungsmittel, z. B. ein niederer Alkohol wie Ethanol, oder deren Gemische oder durch die Art der Metallverbindung, mit der getränkt werden soll, oder durch Veränderung des pH-Wertes.

Die Eindringtiefe des Metalls hängt also sowohl von der Zeit, dem pH-Wert als auch von der Metallverbindung ab. Durch kurze Tränkzeiten wird erreicht, daß das Metall hauptsächlich nur im Oberflächenbereich des Trägermaterials verbreitet wird. Eine weitgehende Konzentrierung des Metalls auf den Oberflächenbereich des Trägermaterials lässt sich auch erzielen im Füllungsverfahren, durch Aufsprühen einer Lösung oder Suspension der Metallverbindung oder durch Überziehen des Trägermaterials mit einer die Metallverbindung enthaltenden Flüssigkeit. Bei Katalysatoren mit einer inhomogenen Metallverteilung mit einer Konzentrierung des Metalls im Oberflächenbereich, sogenannten Schalenkatalysatoren, wird der Reaktionsablauf von Diffusionsvorgängen wesentlich unabhängiger als bei Katalysatoren mit homogener Metallverteilung.

In einer Ausführungsform wird das Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung kontinuierlich durchgeführt. Diese bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasser kontinuierlich in einen Dosierbehälter einleitet, in welchem der pH-Wert kontrolliert und nötigenfalls durch Zusatz von Säure auf einen Wert von höchstens pH 12, vorzugsweise zwischen pH 4 und pH 11, insbesondere pH 6,5 und pH 9, eingestellt wird und danach über eine die Durchflussgeschwin-

digkeit regulierende Pumpe mit variabler Förderleistung durch eine oder mehrere Reaktionseinheiten, welche je eine Begaseinheit und einen Reaktor enthalten, leitet, worin das Wasser zunächst in der Begaseinheit geführt und darin mit Wasserstoffgas gegebenenfalls unter Druck begast wird und anschließend durch den ein Katalysatorbett mit dem Metallkatalysator enthaltenden Reaktor geführt wird, wobei das Wasser insgesamt so viele Reaktionseinheiten durchlaufen kann wie zur Reduktion der erfundungsgemäß zu entfernenden Stoffe notwendig sind.

Das erhaltene Wasser kann auf an sich bekannte Weise weiterverarbeitet werden. Das Wasser ist praktisch frei von Sauerstoff, Chlor, Chlorsauerstoff und Bromsauerstoffverbindungen. Es kann direkt für solche Zwecke eingesetzt werden, wo sauerstofffreies Wasser benötigt wird, z. B. als Brauereiwasser. Gewünschtenfalls kann es auch im Rahmen der Trinkwasserbereitung in an sich bekannter Weise zur Wiederaufnahme von Sauerstoff belüftet werden, wobei auch eventuell noch gelöste geringe Restmengen an Gasen entfernt werden.

Bei der Behandlung von Wasser mit hohen Konzentrationen an Halogensauerstoffverbindungen im Dreiphasenreaktor ist eine vorherige pH-Wert-Einstellung nicht erforderlich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, jedoch nicht einschränken.

Beispiel 1:

In einem Rührreaktor wurden 360 ml Wasser, das 2 mg/l BrO₃⁻-Ionen enthielt vorgelegt. Im Rührreaktor befanden sich 5 g Pd-Katalysator (1 % Pd-Gehalt). Bei einem Wasserstofffeintrag von 1 l/h konnte nach einer Verweilzeit von 12 Minuten kein Bromat mehr nachgewiesen werden. Desweiteren wurde eine Menge

von 1,2 mg/l Bromidionen als Reaktionsprodukt gebildet.

Beispiel 2:

Reaktionsbedingungen analog Beispiel 1:

Es wurde ein Pd/Cu-Katalysator (1 % Pd, 0,25 % Cu) verwendet. Das zu behandelnde Wasser enthielt 2 mg/l BrO_3^- -Ionen. Nach einer Verweilzeit von 12 Minuten konnte kein Bromat mehr nachgewiesen werden. Es wurden 1,25 mg/l Bromidionen als Reaktionsprodukt gebildet.

Beispiel 3:

Die Umsetzung des Bromats erfolgte an einem Katalysator-Fluidbett. Es wurden 100 g eines Pd-Cu-Trägerkatalysators (1 Gew.-% Pd, 0,25 Gew.-% Cu) eingesetzt.

Wasser mit einem BrO_3^- -Ionengehalt von 0,5 mg/l und einem pH-Wert von 6,3, wurde mit einer Durchflußrate von 11 l/h und bei 5 bar durch das Fluidbett geleitet. Im Wasser waren 20 ml/l Wasserstoffgas gelöst. Im abgeführten Wasser betrug die BrO_3^- -Ionenkonzentration im Mittel weniger als 0,01 mg/l, die Br^- -Ionenkonzentration konnte mit 0,3 bis 0,32 mg/l bestimmt werden.

Beispiel 4:

In einem kontinuierlichen Prozeß wurden 7m³/h Wasser mit einer Konzentration an freiem Chlor von 0,5 mg/l über ein Festbett mit 15 kg Pd-Trägerkatalysator (Pd-Gehalt 1,0 %) geleitet. Das behandelte Wasser enthielt nur noch < 0,05 mg/l freies Chlor.

Beispiel 5:

In einem Rührreaktor wurden 360 ml Wasser, das 5 mg/l ClO₃⁻-Ionen enthielt, vorgelegt. Im Rührreaktor befanden sich 5 g Pd-Katalysator (1 % Pd-Gehalt), bei einem Wasserstofffeintrag von 1 l/h konnte nach einer Verweilzeit von 15 Minuten die ClO₃⁻-Ionenkonzentration auf einen Wert unter 0,1 mg/l gesenkt werden. Des Weiteren wurde eine Menge von 2,1 mg/l Chloridionen gebildet.

Beispiel 6 - 9:

In einem Wirbelbettreaktor wurde an unterschiedlichen Pd-haltigen Alugel-Trägerkatalysatoren sowohl vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) als auch Leitungswasser in Gegenwart von Wasserstoff behandelt.

Es wurden folgende Betriebsbedingungen eingestellt:

Wasserdurchfluß:	7 l/h
Wasserstofffeintrag:	0,3 l/h (bei 20°C, 1bar)
Wassertemperatur:	10°C
pH-Wert:	7
Druck:	5,8 bar (abs)

Die erzielte Bromatreduktion zeigt die Tabelle 1.

Die Analysenwerte berücksichtigen für Bromid eine Nachweisgrenze von 20 µg/l und eine Standardabweichung von \pm 20 µg/l bzw. für Bromat eine Nachweisgrenze von 2 µg/l und eine Standardabweichung \pm 2 µg/l.

Beispiel 10:

In einem Rührreaktor wurden 300 ml Wasser, das 972 mg/l Chlorationen enthielt, vorgelegt. Im Rührreaktor befanden sich

5 g eines Pd/Cu-Trägerkatalysators (0,23 % Pd, 0,28 % Cu auf Aluminiumoxid). Es wurden 2 l H₂/h eingetragen. Bei einer Reaktionstemperatur von 90°C konnten nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden nur noch 35 mg/l Chlorationen, aber 406 mg/l Chloridionen nachgewiesen werden.

Beispiel 11:

In einem Rieselbettreaktor (Dreiphasen-Festbettreaktor) befanden sich 1021,6 g eines Pd-Katalysators [0,89 % Pd auf ZrO₂/Cordierit (Magnesiumaluminumsilikat)]. Durch diesen Reaktor wurde zusätzlich zum Wasserstoff ein kontinuierlicher Volumenstrom von 3,7 l/h eines hochbelasteten Abwassers (pH 11,7) mit einer Bromationenkonzentration von 3000 mg/l gegeben. Die Reaktionstemperatur war 60°C; im Reaktor wurde ein Druck von 4 bar gemessen. Im Ablauf wurden Bromatkonzentration unter 50 mg/l gemessen, d.h. es wurde ein katalytischer Bromatabbau von über 98 % erreicht.

Table 110-1:

Bsp.	Katalysator Nr.	Pd-Gehalt [%]	Kataly- sator- menge [g]	Wassertyp	Zeit [d]	BrO ₃ [µg/l]	Br ⁻ [µg/l]
6	0,5	30	VE-Wasser	1	80	1	10
				5	74	1	10
7	1,0	30	VE-Wasser	1	110	1	10
				4	99	1	10
8	1,0	70	VE-Wasser	1	105	1	10
				5	118	1	10
				10	189	1	10
				16	65	1	10
9	1,0	70	Leitungswasser	6	80	1	65
				10	65	5,7	70
				17	73	5,3	60
				25	6,9	70	75
				19			

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Chlor und Halogen-Sauerstoffverbindungen insbesondere Chlor- und Brom-Sauerstoffverbindungen aus Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser in Gegenwart von Wasserstoff an einem geträgerten Edelmetallkatalysator behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator der Metalle oder Metallverbindungen der achten Nebengruppe des PSE, insbesondere Palladium als aktive Komponente oder deren Kombination mit einem Metall der Kupfergruppe enthält, verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial anorganische Oxide, z.B. Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO oder TiO_2 allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial Alumosilikat, Magnesiumalumosilikat oder Aktivkohle verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ZrO_2 und Magnesiumalumosilikat enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Magnesiumalumosilikat enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial γ -Aluminiumoxid verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall der Kupfergruppe Kupfer oder Silber, vorzugsweise Kupfer verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Metallkomponenten am Gesamtkatalysator zwischen 0,1 und 10 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einen Palladiumgehalt von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Palladium und Kupfer imprägnierter Katalysator eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Behandlung in mindestens einem Fließbett-, Festbett- oder Wirbelbettreaktor erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Behandlung in einem Zwei- oder Dreiphasenreaktor erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffeintrag in das Wasser entweder durch direktes Einleiten von Wasserstoffgas oder mittels Sättigungssysteme oder über Membrane erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffeintrag gleichzeitig mit dem Kontaktieren des Wassers mit dem Katalysator erfolgt.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffeintrag vor der katalytischen Umsetzung erfolgt.

17. Verfahren nach den Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser bei 0 bis 100°C, und 1 bis 10 bar in Gegenwart von Wasserstoff mit dem Katalysator kontaktiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 95/03481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C02F1/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Classes of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 586 998 (SOLVAY) 16 March 1994 see column 8, line 48 - column 9, line 21; claims 1-10 -----	1-3,12
P,X	WO,A,94 20423 (SOLVAY) 15 September 1994 see claims 1-10 -----	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *B* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

29 December 1995

Date of mailing of the international search report

15.01.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 3018 Patentam 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 348-2040, Te. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 348-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-586998	16-03-94	DE-A- 4229355 DE-A- 4229356 CN-A- 1096498 CZ-A- 9301837 FI-A- 933856 JP-A- 6182357 NO-A- 933152 PL-A- 300287 US-A- 5393428	10-03-94 10-03-94 21-12-94 16-03-94 07-03-94 05-07-94 07-03-94 07-03-94 28-02-95
WO-A-9420423	15-09-94	DE-A- 4405202 DE-D- 4491188 DE-D- 4491189 DE-D- 4491190 WO-A- 9420202 WO-A- 9420203 EP-A- 0687198 EP-A- 0687199	08-09-94 27-04-95 27-04-95 27-04-95 15-09-94 15-09-94 20-12-95 20-12-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkommen
PCT/EP 95/03481

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C02F1/70		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchevertreter Mindestpräzisheit (Klassifikationssystem und Klassifikationszusammenfassung) IPK 6 C02F		
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisheit gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationale Recherche konzertierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 586 998 (SOLVAY) 16.März 1994 siehe Spalte 8, Zeile 48 - Spalte 9, Zeile 21; Ansprüche 1-10 -----	1-3,12
P,X	WD,A,94 20423 (SOLVAY) 15.September 1994 siehe Ansprüche 1-10 -----	1-3
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Bemerkenswerte Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderes bedeutend angesehen ist</p> <p>'B' Weeres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationale Anmelddatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'C' Veröffentlichung, die gezeigt ist, dass Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu kann, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen von Recherchenbenachrichtigten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgewählt)</p> <p>'O' Veröffentlichung, die sich auf eine zivile Offenbarung, eine Benennung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'P' Veröffentlichung, die vor dem internationale Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationale Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und für der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie nötig ist</p> <p>'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachvolliegend ist</p> <p>'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationale Recherche 29.Dezember 1995		Abschlußdatum der internationale Recherchenberichtes 15.01.96
Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde: Europäisches Patentamt, P.O. 3015 Potsdamer 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2046, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03481

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-586998	16-03-94	DE-A- 4229355 DE-A- 4229356 CN-A- 1096498 CZ-A- 9301837 FI-A- 933856 JP-A- 6182357 NO-A- 933152 PL-A- 300287 US-A- 5393428	10-03-94 10-03-94 21-12-94 16-03-94 07-03-94 05-07-94 07-03-94 07-03-94 28-02-95
WO-A-9420423	15-09-94	DE-A- 4405202 DE-D- 4491188 DE-D- 4491189 DE-D- 4491190 WO-A- 9420202 WO-A- 9420203 EP-A- 0687198 EP-A- 0687199	08-09-94 27-04-95 27-04-95 27-04-95 15-09-94 15-09-94 20-12-95 20-12-95



US005779915A

United States Patent

(19)

Becker et al.

[11] Patent Number: **5,779,915**[45] Date of Patent: **Jul. 14, 1998**

[54] **METHOD OF REMOVING CHLORINE AND HALOGEN-OXYGEN COMPOUNDS FROM WATER BY CATALYTIC REDUCTION**

[75] Inventors: Arne Becker, Hanover; Michael Sell, Peine; Gerhard Neuenfeldt, Ester; Veronika Koch, Gehrden; Hubert Schindler, Uetze, all of Germany

[73] Assignee: Solvay Umweltchemie GmbH, Hanover, Germany

[21] Appl. No.: **809,847**

[22] PCT Filed: **Sep. 5, 1995**

[86] PCT No.: **PCT/EP95/03481**

§ 371 Date: **Mar. 7, 1997**

§ 102(e) Date: **Mar. 7, 1997**

[87] PCT Pub. No.: **WO96/07617**

PCT Pub. Date: **Mar. 14, 1996**

[30] **Foreign Application Priority Data**

Sep. 8, 1994 [DE] Germany 44 31 790.5
Sep. 8, 1994 [DE] Germany 44 31 975.4

[51] Int. Cl. **C02F 1/70**

[52] U.S. Cl. **210/757; 210/763**

[58] **Field of Search** 210/719, 757,
210/762, 763

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,397,720	8/1983	Moore et al.	210/757
4,990,266	2/1991	Vorlop et al.	210/757
5,279,717	1/1994	Obajima et al.	204/98
5,392,428	2/1995	Dilla et al.	210/631

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

2,760,444	7/1988	European Pat. Off.	210/757
5,869,98	8/1993	European Pat. Off.	
94/20423	9/1994	WIPO	

Primary Examiner—Peter A. Hruskoci

Attorney, Agent, or Firm—Evenson, McKeown, Edwards & Lenahan

[57] **ABSTRACT**

The invention concerns a method of removing substances present in water, in particular halogen-oxygen compounds which remain in the water as residues of disinfecting or are formed as by-products of oxidative water treatment. According to the invention, the substances present in water are removed by catalytic reduction in the presence of hydrogen on a supported precious metal catalyst.

21 Claims, No Drawings

METHOD OF REMOVING CHLORINE AND HALOGEN-OXYGEN COMPOUNDS FROM WATER BY CATALYTIC REDUCTION

DESCRIPTION

The invention relates to a method for removing substances from water, especially compounds and by-products of oxidative treatment of water.

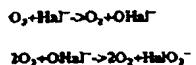
The known methods of water treatment are often multi-step processes wherein, for example, thermal-alkaline, oxidative, biological or adsorptive treatments can be combined in various ways.

It is known that surface waters can be used for obtaining potable water, for example by bank filtration. For hygienic reasons, and to satisfy the limits specified in the Potable Water Ordinance, the microorganisms and organic substances must be removed in particular.

Likewise, physical processes, such as membrane separation methods or filtering methods are known and are being employed.

In oxidative water treatment, e.g., by disinfection with chlorine, hypochlorite, chlorine dioxide and ozone, in the presence of oxidizable substances, by-products are also formed, e.g., halogen-oxygen compounds such as chlorine-oxygen compounds, or bromates, or halogenated hydrocarbons such as trihalogen methane, which have to be removed, so that the water can be used to supply potable water, or can be discharged as treated water, for example into a main ditch, or supplied as potable water into the production process.

In oxidative treatment, with ozone for example, a halide such as chloride or bromide, is oxidized by the following mechanism:



This reaction is dependent upon pH, upon the amount of oxidant, and also upon time.

Since bromate ions have a provable carcinogenic activity, they have to be removed from the water. The World Health Organization (WHO) requires that the bromate content in potable water not exceed 25 µg/l, and a limit of 3 µg/l is anticipated for the future.

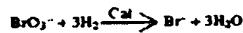
Since chloride ions are undesirable in drinking water, they have to be removed from the water. Even in the case of disinfection with chlorine dioxide undesirable by-products are formed, which are proven to cause hemolytic anemias and thus should not be contained in potable water.

But even from waters which are not to be used as drinking water, these substances have to be removed since their oxidation potential can be undesirable in many cases.

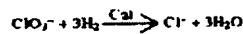
The object of the invention is to provide a method for water treatment wherein halogen-oxygen compounds can be removed economically or their residual concentrations can be minimized. Halogen-oxygen compounds in the sense of the invention are chlorate and bromate compounds.

According to the invention these compounds are reduced with hydrogen on a supported precious metal catalyst.

The reductive decomposition of bromate takes place according to the following equation:



5 The reductive decomposition of chlorate takes place according to the following equation:



10 Precious metal catalysts which contain as an active metal substance, metals of the eighth subgroup of the periodic table of the elements, e.g., platinum, palladium, iridium, rhodium, preferably palladium or a combination of palladium with a metal of the copper group, preferably copper or silver, especially copper, are used as catalysts.

15 In a preferred embodiment of the invention, supported palladium/copper or palladium catalysts are used.

19 Inorganic oxides, e.g., Al_2O_3 , preferably $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2 , MgO or TiO_2 , are used as support materials. Combinations of these or other support materials, such as aluminosilicates, magnesium aluminosilicates or active carbon, are also suitable. Preferably inorganic materials are used which are resistant to water and abrasion.

20 According to the invention, hydrogen gas is charged into the water to be treated, and the water charged with hydrogen is contacted with the catalyst.

25 In a preferred variant, a catalyst is used which contains as metal component preferably palladium and/or rhodium or palladium and a metal of the copper group, especially copper. The catalyst support material is impregnated with the metal component in a known manner.

30 For example, an impregnated support can be used which has an inhomogeneous distribution of the metal or metals with a concentration in the surface region.

35 Likewise suitable are materials which have a particle diameter ranging from 10 to 5.000 µm, preferably 50 to 600 µm.

40 Within the scope of the present invention water and aqueous solutions of any origin can be treated if they are free of substances which act as poisons for catalysts containing palladium, rhodium or copper or which attack the support material. In the present invention, the expression "water" refers to such waters and aqueous solutions.

45 On the one hand the process can be used for treating water which corresponds in its purity to a water which has passed through natural filtration. Such water can contain water-soluble substances, such as inorganic salts, in orders of magnitude in which they are to be found in ground water, that is, up to a few grams per liter.

50 Such waters are, for example, ground water, well water, spring water, surface water or bank filtrates or already correspondingly pre-filtered waste waters, such as industrial waste water, for example from flue gas washing, but also beverages such as mineral water, soft drinks and fruit juices.

55 The method is thus suitable for use in potable water purification, and in the purification of water used, for example, for the food or beverage industries.

60 On the other hand, this method is likewise suitable to reduce halogen-oxygen compounds in heavily contaminated waste water (e.g., chlorate or bromate concentrations >3 g/l).

65 In accordance with the invention the hydrogen can be introduced into the water either by direct introduction of hydrogen gas or by means of suitable saturating systems, such as static mixers, bubble column reactors, or membranes. Other known methods are likewise suitable for the introduction of hydrogen.

70 In a preferred variant of the method, the gassing of the water with hydrogen is performed in a known manner, by

gas saturators for example, whereby it is important that the hydrogen be injected in a very fine stream and without forming gas bubbles, and be uniformly distributed in the water. Permeation gassing, a known technique, has proved especially suitable. In this technique the gas is introduced into the water through a solid membrane, for example an unreinforced or fabric reinforced silicone rubber membrane, or a solid supporting membrane with a 5 to 20 μm thick silicone layer, as a composite membrane. An important characteristic of permeation gassing is the bubble-free introduction of the gas due to material transport based exclusively on diffusion and solubility processes in the nonporous membrane material. Another advantage of permeation gassing is that the introduction of the gas can be increased by simply increasing the gas partial pressure in the membrane system up to the pressure-dependent saturation limit of hydrogen in water, or by increasing the rate of flow of the water, resulting in a reduction in size of the boundary layer at the membrane/water interface. This is advantageous when large amounts of hydrogen are needed.

Hydrogen introduction can occur either simultaneously with the contact between the water and the catalyst, or separately. In a preferred variant the hydrogen introduction occurs prior to the actual catalytic reaction.

For catalytic decomposition of high halogen-oxygen ion concentrations, the hydrogen is advantageously brought into contact with the catalyst simultaneously with the water in a three-phase reactor (e.g., a sprinkled bed reactor).

It has proved advantageous to perform the treatment of the water in the presence of an amount of hydrogen that corresponds at least to the equivalent amounts of the substances that are to be removed, whereby other reducible substances that may be present also are reduced.

The method of the invention can operate at normal pressure or slightly elevated pressure, e.g., up to 10 atmospheres. The solubility of hydrogen gas in the water at normal pressure and temperatures between 10° and 25° C. is less than 2 mg/l and is doubled if the pressure is also doubled. Where the reduction of greater amounts of oxygen compounds requires correspondingly greater amounts of hydrogen, the use of three-phase reactors has been found useful.

If the gassing of the water with hydrogen and contact with the catalyst take place simultaneously, the water is brought into contact with the catalyst for a period of time that is necessary for the reduction of the substances to be removed in accordance with invention. The catalytic treatment can be performed in a solid bed, a fluidized bed or a flowing bed reactor.

The treatment can be performed either continuously or discontinuously.

In one embodiment water, which for example has already passed through an oxidative treatment, but still contains halogen-oxygen compounds as well as residual traces of ozone, for example, with a pH of 4 to 12, preferably 5 to 11, especially 6.5 to 9.0, is introduced into at least one reactor which contains the supported precious metal catalyst, and is treated with hydrogen at 0° to 100° C., preferably 5° to 40° C., especially 10° to 25° C., and 1 to 10 bar.

It is also an aspect of the invention to introduce water, which contains chloride or bromate ions without having been subjected to oxidative pretreatment, directly to the catalytic reduction.

Thus it is possible, for example, to treat by this process waste water with a pH of 3 to 14 and a bromate concentration of, for example, 4 g/l at temperatures of 5° to 90° C. and a hydrogen pressure of 1 to 10 bar. In this case bromate conversions of over 90% can be achieved.

If desired, the water can pass successively through several cascade-like reaction units in series, each containing a gassing system and a reactor. In this case the pH of the water can be readjusted if desired when passing from one reaction unit into the next-following reaction unit. In a different embodiment of the method a water whose content of substances to be removed by the method of the invention has not been completely removed by a first passage through the gassing apparatus and reactor can be returned again into the reaction circuit.

For the method of the invention, metal catalysts are used which are formed of a porous support material impregnated with the metal component. Palladium and/or rhodium is/are used as metal components. It is likewise an aspect of the invention to use palladium, or also rhodium, in combination with a metal of the copper group. Copper and silver especially are suitable as metals of the copper group. Copper is preferably used.

The proportion of the metal components in the entire catalyst can be between 0.1 and 10 wt.-%, preferably between 0.1 and 5, especially between 0.2 and 2.0 wt.-%.

A palladium content of 0.1 to 2.0 wt.-%, especially 0.1 to 1.0 wt.-%, of the total weight of the catalyst has proved advantageous.

In a preferred variant a combination of palladium with copper is used as the metal component. The weight ratio of palladium to copper can lie between 1:1 and 8:1, especially 1:1 and 4:1.

In one embodiment of the invention catalysts can be used whose supports consist either of porous material which has a bimodal pore radius distribution amounting to at least 20% based on the total pore volume, or supports which exhibit a nonuniform distribution of the metal with a concentration in the surface region with a layer thickness of 20 to 100 μm , depending on the particle diameter, especially at a particle diameter of 50 to 1,000 μm , or those which exist in the form of a powder with a particle diameter smaller than 50 μm .

Materials are suitable as porous support materials with a bimodal pore radius distribution which have one maximum of the pore radius distribution in the small pore range with a radius up to about 400 \AA , for example between about 50 and 350 \AA , and a second maximum of the pore radius distribution in the macropore range with a radius of at least about 2,000 \AA . A support material with one pore radius distribution maximum in the small pore range with a radius of 50 to 300 \AA , especially 50 to 200 \AA , has proved desirable. For the macropore range, pore radii ranging from about 5,000 to about 20,000 \AA are desirable. The macropore content of the bimodal support materials should be sufficiently high to assure rapid diffusion and can vary depending upon the nature and size of the support particles. Bimodal support materials with a macropore content between 20 and 80%, preferably 40 and 60%, especially 40 and 50% of the total pore volume, for example, have proven useful. In the case of particles with a uniform pore distribution, most of the pores should have a radius of 30 to 100 \AA . The same applies in principle to powder particles.

In the practice of the method the reacting agents should be rapidly removed from the active area.

A quick diffusion of the reacting agents from the catalytically active areas of the catalyst can also be promoted by using catalysts in which there is a non-uniform distribution of the metal on the support with a concentration in the surface region. A non-uniform metal distribution proves to be desirable in which the metal is concentrated at the surface with a depth of penetration between 20 and 100 \AA .

A rapid diffusion of the reacting agents from the catalyst can also be achieved by the use of catalysts in powder form, for example catalyst powders whose particles have a particle diameter of less than 50 Å, especially less than 20 Å.

The BET surfaces of support materials, i.e. of the catalysts with the structures described above, can vary in the range of about 20 to 360, in particular 60 to 300 m²/g. For support materials with a bimodal pore distribution the BET surfaces are typically in the range from 20-30 up to 200 m²/g, and in catalysts in powder form or catalysts with a uniform metal distribution they lie in the range from 50 to 200 m²/g.

Support materials can also be used whose porosities differ decidedly from those described previously. Thus it has been found that, for example, the application of a porous oxidic coating on a core that is virtually nonporous, such as magnesium aluminosilicate, results in a suitable support material. It has also been found that magnesium aluminosilicate without this porous coating is likewise suitable.

These support materials naturally have a BET surface in the range from less than 1 up to 30 m²/g.

Support particles of many different shapes can be used. The supports can be used in the shape, for example, of powders, granules, spheres, pearls, cylinders, hollow cylinders or hollow spheres.

For fluidized bed applications, even smaller-size particles are suitable, e.g., catalysts in powder form.

Support materials with a bimodal pore radius distribution can be prepared in a known manner. For example, for the preparation of porous ceramic materials with a bimodal pore radius distribution, substances can be added to the carrier material during its preparation, which can be washed or burned out again during the process, thus leading to the formation of macropores. The so-called "burn-out" substances can be combustible organic substances such as wood flour, starch, saccharose or an ammonium salt of an organic acid such as ammonium acetate, or also carbon black, which burn out of the material during the subsequent firing of the support particles, leaving macropores behind. This method is especially well suited to the preparation of bimodal aluminum oxide supports. For example, spherical aluminum oxide supports can be obtained by the method described in published German Application Nos. 25 04 463 and 25 46 318, by mixing an aluminum oxide hydrosol with a base such as hexamethylenetetramine which can be hydrolyzed with the use of heat, and admixing combustible, water-insoluble substances or carbon black, and also adding alumina and/or hydrated alumina, then dripping or spraying the mixture into a liquid that is not miscible with water at elevated temperature, for example temperatures between 60° and 100° C., letting the gel particles that form stand at the precipitation temperature, and then calcining.

A bimodal pore radius distribution can also be obtained in a known manner by subsequent controlled tempering of the support materials at temperatures ranging from about 600° to about 1,000° C. This method is especially suitable for pore expansion in SiO₂ supports. Thus, SiO₂ support materials with pore radii between 50 and 350 Å can be converted to bimodal supports by subsequent tempering. For example, a 20% content of macropores in the range from 5,000 to 50,000 Å can be produced in SiO₂ beads with a pore radius of 215 Å by a 5-hour heat treatment at 700° C. followed by one hour of tempering at 800° C.

The impregnation of the support particles with the metal component can be performed by methods commonly used for the preparation of catalysts. For example, metal salts or complex metal compounds can be applied onto the support material by immersion, spraying or precipitation, and

reduced in a known manner after drying and subsequent calcination. For example, the support particles can be immersed in or sprayed with a solution or suspension of metal salts or complex metal compounds in water or in an organic solvent, as for example a lower alcohol such as ethanol, or a ketone or mixtures thereof, then after drying, optionally calcined at temperatures up to 600° C., for example between 500° and 600° C., and then reduced with a metal-free reducing agent, preferably hydrogen or, if desired, with heat treatment at temperatures ranging up to 550° C., for example between about 200° and 550° C., or in aqueous phase with sodium borohydride or sodium formate at temperatures between 10° and 50° C.

The distribution of metal on the support material can be varied by the method employed for impregnation, in a manner known in itself. Thus for example when the support material is impregnated by immersion in a solution of a soluble metal compound, the depth of penetration of the metal into the support material can be controlled by varying the immersion time, e.g., between 1 and 30 minutes, and by varying the solvent, such as water or a more quickly evaporating organic solvent such as a lower alcohol such as ethanol or mixtures thereof, or by varying the nature of the metal compound with which the impregnation is to be done, or by varying the pH.

The depth of penetration of the metal thus depends on the time, the pH and the metal compound. Short immersion times cause the metal to be distributed mainly only in the surface layer of the support material. An extensive concentration of the metal in the surface of the support metal can also be achieved by the precipitation method, by spraying on a solution or suspension of the metal compound, or by coating the support material with a liquid containing the metal compound. In the case of catalysts with a non-uniform metal distribution with the metal concentrated in the surface—so-called "shell catalysts"—the course of the reaction is substantially more independent of diffusion effects than it is with catalysts having a uniform metal distribution.

In one embodiment the process is performed continuously for the purification of potable water. This preferred embodiment is characterized in that the water is fed continuously into a dosing vessel in which the pH is monitored and if necessary adjusted by addition of acid to a level not exceeding pH 12, preferably between pH 4 and pH 11, especially pH 6.5 and pH 9, and then passed by a variable-delivery pump regulating the rate of flow through one or more reactor units, each containing a gassing unit and a reactor, wherein the water first flows through the gassing unit and is gassed therein with hydrogen gas, under pressure if desired, and then is conducted through the reactor containing a catalyst bed with the metal catalyst; with the water running through as many reaction units as are necessary for the reduction of the substances that are to be removed in accordance with the invention.

The product water can be further processed in a known manner. The water is virtually free of oxygen, chlorine, and chlorine-oxygen and bromine-oxygen compounds. It can be used directly for those purposes in which oxygen-free water is required, e.g., as brewery water. If desired, in potable water purification systems, it can also be aerated to reabsorb oxygen, in which case any slight residues of gases still dissolved in it can be removed.

In the treatment of water with high concentrations of halogen-oxygen compounds is a three-phase reactor, prior pH adjustment is not necessary.

The following examples are intended to explain, but not limit, the invention.

EXAMPLE 1

360 ml of water containing 2 mg/l of BrO_3^- ions were placed in a stirring reactor. In the stirring reactor there were 5 g of palladium catalyst (Pd content 1%). After a time of stay of 12 minutes with a hydrogen input of 1 l/h no more bromate could be detected. Furthermore, an amount of 1.2 mg/l of bromide ions formed as reaction product.

EXAMPLE 2

The reaction conditions were analogous to Example 1:

A Pd/Cu catalyst (1% Pd, 0.25% Cu) was used. The water to be treated contained 2 mg/l of BrO_3^- ions. After a residence time of 12 minutes no more bromate could be detected. 1.25 mg/l of bromide ions were formed as a reaction product.

EXAMPLE 3

The reaction of the bromate was performed on a fluidized bed catalyst. 100 g of a Pd—Cu supported catalyst was used (1 wt.-% Pd, 0.25 wt.-% Cu).

Water with a BrO_3^- ion content of 0.5 mg/l and a pH of 6.3 was passed through the fluidized bed at a rate of 11 l/h and at 5 bar. 20 ml/l of hydrogen gas was dissolved in the water. In the discharged water the BrO_3^- ion concentration averaged less than 0.01 mg/l; the Br ion concentration was determined to be 0.3 to 0.32 mg/l.

EXAMPLE 4

360 ml of water that contained 5 mg/l of ClO_3^- was placed in a stirring reactor. 5 g of palladium catalyst (1% Pd content) was contained in the reactor. After a residence time of 15 minutes with a hydrogen input of 1 l/h, the ClO_3^- ion concentration had fallen to a level below 0.1 mg/l. Furthermore, an amount of 2.1 mg/l of chloride ions had formed.

EXAMPLES 5-8

In a fluidized bed reactor both fully deionized water (FD water) and tap water were treated in the presence of hydrogen in a fluidized bed containing supported Alugel catalysts having various palladium contents.

The following operating conditions were established:

Rate of flow of water	7 l/h
Hydrogen input	0.3 l/h (at 20° C., 1 bar)
Water temperature	10° C.
pH	7
Pressure:	5.8 bar (absolute)

The bromate reduction achieved is shown in Table 1.

The analysis values for bromide include a detection limit of 20 $\mu\text{g/l}$ and a standard deviation of $\pm 20 \mu\text{g/l}$, and for bromate a detection limit of 2 $\mu\text{g/l}$ and a standard deviation of $\pm 2 \mu\text{g/l}$.

EXAMPLE 9

300 ml of water containing 972 mg/l of chlorate ions was placed in a stirring reactor. In the reactor were 5 grams of a supported Pd/Cu catalyst (0.23% Pd, 0.28% Cu on aluminum oxide). Two liters of hydrogen were fed in per hour. At a reaction temperature of 90° C., after a reaction time of 3 hours, only 35 mg/l of chlorate ions were detected, but 406 mg/l of chloride ions.

EXAMPLE 10

In a sprinkled bed reactor (three-phase solid bed reactor) there were 1021.6 g of a palladium catalyst (0.89% Pd on ZrO_2 /cordierite (magnesium aluminum silicate). Passed through this reactor, in addition to the hydrogen, was a continuous stream of 3.7 l/h of a heavily contaminated waste water (pH 11.7) with a bromate ion concentration of 3000 mg/l. The reaction temperature was 60° C.; a pressure of 4 bar was measured in the reactor. In the discharge, the measured bromate concentration was less than 50 mg/l, i.e., a catalytic decomposition of bromate of over 98% had been achieved.

TABLE 1

Exam- ple	Pd content	Amount of catalyst	Water	Time	BrO ₃ l/m ³		Br l/m ³	
					l/d	in	out	in
5	0.5	30	Deionized Water	1 5	80 74	1 1	10 10	50 50
6	1.0	30	Deionized Water	1 4	110 99	1 1	10 10	79 41
7	1.0	70	Deionized Water	1 5 10 16	105 118 189 65	1 1 1 1	10 10 24 40	33 60 10 10
8	1.0	70	Tap water	6 10 17 19	80 65 73 25	1 5.7 5.3 6.9	65 70 60 70	110 100 70 75

We claim:

1. A method of treating water containing at least one halogen-oxygen compound selected from the group consisting of chloride and bromate compounds, said method comprising contacting the water with a supported precious metal catalyst in the presence of hydrogen and catalytically reducing said at least one compound, wherein said supported precious metal catalyst comprises at least one metal selected from the 8th subgroup of the Periodic Table of Elements.
2. A method according to claim 1, wherein said at least one metal is palladium.
3. A method according to claim 1, said catalyst comprises a mixture of said at least one precious metal and a metal of the copper group.
4. A method according to claim 3, wherein said at least one precious metal is palladium, and said metal of the copper group is selected from copper and silver.
5. A method according to claim 3, wherein said metal of the copper group comprises copper.
6. A method according to claim 1, wherein said precious metal catalyst is supported on an inorganic oxide support.
7. A method according to claim 6, wherein said inorganic oxide support comprises at least one oxide selected from Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO and TiO_2 .
8. A method according to claim 6, wherein said support comprises γ -aluminum oxide.
9. A method according to claim 1, wherein said catalyst is supported on a support comprising aluminosilicate, magnesium aluminosilicate or active carbon.
10. A method according to claim 9, wherein the support comprises ZrO_2 and magnesium aluminosilicate.
11. A method according to claim 9, wherein the support material comprises magnesium aluminosilicate.
12. A method according to claim 1, wherein said catalyst comprises from 0.1 to 10 wt % of said precious metal.

13. A method according to claim 12, wherein said catalyst comprises from 0.1 to 5 wt % palladium.

14. A method according to claim 13, wherein said catalyst comprises from 0.2 to 2 wt % palladium.

15. A method according to claim 1, wherein said catalyst comprises a support impregnated with palladium and copper.

16. A method according to claim 1, wherein the catalytic treatment is carried out in at least one flowing bed, fixed bed or fluidized bed reactor.

17. A method according to claim 1, wherein the catalytic treatment is carried out in a two-phase or three-phase reactor.

18. A method according to claim 1, wherein hydrogen is introduced into the water by a method selected from the group consisting of:

i) direct introduction;

ii) introduction by means of a saturation system; and

iii) introduction through a membrane.

19. A method according to claim 1, wherein hydrogen is introduced into the water simultaneously with the contact between the water and the supported catalyst.

20. A method according to claim 1, wherein hydrogen is introduced into the water prior to contact between the water and the supported catalyst.

21. A method according to claim 1, wherein the water is contacted with the catalyst at a temperature in the range from 0° to 100° C. and at a pressure in the range from 1 to 10 bar.